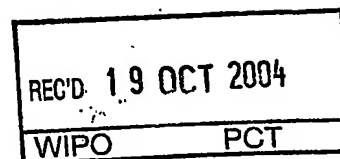




**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**



Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03425549.7

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03425549.7
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 14.08.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

COBARR S.p.A.
Via Anticolana Km 1
I-03012 Anagni
Frosinone
ITALIE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Oxygen-scavenging compositions and the application thereof in packaging and
containers

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

B65D/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

E3214-AG

COBARR S.p.A.

Composizioni che rimuovono ossigeno e loro applicazione in imballaggi e contenitori

CAMPO DELL'INVENZIONE

Questa invenzione si riferisce a composizioni che rimuovono ossigeno aventi impiego nell'imballaggio, adatte in particolare per essere incorporate in polimeri filmogeni, preferibilmente resine poliestere aromatiche, ed alla parete di un contenitore realizzata a partire dal poliestere aromatico contenente la composizione di rimozione.

ANTECEDENTI DELL'INVENZIONE

I prodotti sensibili all'ossigeno, in particolare alimenti, bevande e medicinali, si deteriorano o danneggiano in presenza di ossigeno. Un approccio per ridurre queste difficoltà è quello di imballare tali prodotti in un contenitore comprendente almeno uno strato di un film barriera nei confronti di gas cosiddetto "passivo" che può agire quale una barriera fisica e riduce od elimina la trasmissione di ossigeno attraverso la parete del contenitore ma non reagisce con l'ossigeno.

Un altro approccio per ottenere o mantenere un ambiente a basso tenore di ossigeno entro un imballaggio è quello di utilizzare un pacchetto contenente un materiale che assorbe rapidamente ossigeno. Il pacchetto, a cui si fa talvolta riferimento anche come ad una borsa o un sacchetto, è collocata all'interno dell'imballaggio insieme con il prodotto. Il materiale che assorbe ossigeno nel sacchetto protegge il prodotto imballato reagendo con l'ossigeno prima che l'ossigeno reagisca con il prodotto imballato.

Sebbene i materiali che rimuovono o assorbono ossigeno utilizzati nei pacchetti possano reagire chimicamente con l'ossigeno nell'imballaggio, essi non impediscono che l'ossigeno

esterno penetri nell'imballaggio. Pertanto è convenzionale per imballaggi che utilizzano tali pacchetti includere una protezione addizionale quale involti di film barriera passivi del tipo sopra descritto. Ciò accresce i costi del prodotto.

In vista delle limitazioni e svantaggi del sacchetto, è stato proposto di incorporare l'assorbente di ossigeno "attivo", cioè quello che reagisce con ossigeno, direttamente nelle pareti di un articolo di imballaggio. Poiché tale articolo di imballaggio è formulato in modo da includere un materiale che reagisce con l'ossigeno che permea attraverso le sue pareti, si dice che l'imballaggio fornisce una "barriera attiva" distinta dalla barriera passiva che blocca semplicemente la trasmissione di ossigeno ma non reagisce con esso. L'imballaggio a barriera attiva è una modalità attraente per proteggere prodotti sensibili all'ossigeno poiché non solo impedisce che l'ossigeno raggiunga il prodotto dall'esterno, ma può anche assorbire l'ossigeno presente entro un contenitore.

Un approccio per ottenere un imballaggio a barriera attiva è quello di incorporare una miscela di un metallo ossidabile (ad esempio ferro) ed un elettrolita (ad esempio cloruro di sodio) in una resina conveniente, trattare allo stato fuso la resina risultante in un film o foglio multistrato o monostato che alla fine forma la parete o pareti risultanti, contenenti l'agente di rimozione dell'ossigeno, del contenitore rigido o flessibile o di un altro articolo di imballaggio. Si dovrebbe apprezzare che i riferimenti alla parete laterale del contenitore ed alla parete del contenitore si applicano anche al coperchio, al fondo ed ai lati di sommità del contenitore, ed ad un film che può essere avvolto attorno al prodotto quale gli involti per carne. Una difficoltà con i sistemi di rimozione che incorporano un composto metallico o un metallo ossidabile ed un alogenuro metallico in uno strato termoplastico è l'inefficienza della reazione di ossidazione. Si utilizzano spesso alti carichi di composizione di rimozione e quantità relativamente grandi di elettrolita per ottene-

re sufficienti capacità e velocità di rimozione per assorbimento di ossigeno in imballaggi a barriera attiva.

Secondo il brevetto US 5,744,0561, composizioni che rimuovono ossigeno che presentano un'efficienza migliorata di assorbimento di ossigeno relativamente a sistemi quali ferro e cloruro di sodio sono ottenibili includendo nella composizione un componente acidificante non elettrolitico. In presenza di umidità, la combinazione dell'elettrolita e del componente acidificante promuove la reattività del metallo con l'ossigeno in una misura maggiore di quanto facciano l'uno o l'altro da soli. Tuttavia il componente acidificante quando utilizzato da solo non presenta sufficienti proprietà di rimozione di ossigeno.

Una composizione di rimozione di ossigeno particolarmente preferita secondo il brevetto US comprende polvere di ferro, cloruro di sodio e pirofosfato acido di sodio in quantità da circa 10 a 150 parti in peso di cloruro di sodio più pirofosfato acido di sodio per 100 parti in peso di ferro. Preferibilmente sono incorporate 2 parti di composizione di rimozione in 100 parti in peso di un polimero termoplastico.

Una controindicazione per l'utilizzo di composizioni di metalli ossidabili convenzionali è la crescita della particella quando si ossida. E' stato osservato che quando la particella si ossida, il materiale ossidato fiorisce dalla particella facendo sì che la particella appaia più grande con il tempo ed il colore tenda al colore del metallo ossidato. Nel caso del ferro il colore del contenitore tenderà a giallo e giallo aranciato (ruggine).

Contenitori di bevande o alimenti che presentano le fioriture sopra indicate sono commercialmente inaccettabili poiché il consumatore attribuisce scorrettamente il colore al deterioramento del prodotto dentro il contenitore.

Un altro scopo della presente invenzione è quello di provvedere composizioni migliorate di rimozione di ossigeno particolarmente adatte per fornire film e pareti di contenitore che non presentano una fioritura o un cambiamento di colore osservabili all'invecchiamento, aventi preferibilmente valori di nebulosità entro l'intervallo commercialmente accettabile.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire composizioni che rimuovono ossigeno che, quando incorporate nelle resine poliestere, non causano un'eccessiva degradazione del polimero, come misurata attraverso la viscosità intrinseca durante la lavorazione allo stato fuso.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di provvedere composizioni che rimuovono ossigeno che possono essere efficacemente utilizzate a livelli relativamente bassi in un'ampia gamma di fogli e film per imballaggio includendo laminati e fogli e film multistrato coestrusi.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire un sistema che reagisce rapidamente a concentrazioni di elettrolita precedentemente considerate troppo basse per essere un efficace agente di rimozione dell'ossigeno.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire un sistema che reagisce rapidamente, il quale può rimanere quiescente finché l'imballaggio è riempito e l'umidità o l'acqua dell'imballaggio innesca la reazione di rimozione. Ciò fornisce un significativo vantaggio di costo rispetto agli agenti di rimozione a base organica correntemente utilizzati che sono attivi da quando il contenitore è prodotto o richiedono una fase di attivazione separata quale irradiazione con luce.

Altri scopi saranno evidenti per i tecnici del settore.

COMPENDIO E DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Si possono raggiungere gli scopi sopra indicati secondo l'invenzione fornendo composizioni aventi un'alta efficacia di rimozione di ossigeno alla presenza di umidità od acqua in fase liquida, comprendenti particelle di metallo ossidabile, in particolare ferro elementare, ed un sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua od un suo addotto che è preferibilmente solubile in etanolo ed è depositato sul metallo da una soluzione organica in quantità maggiori di 0,1, ma preferibilmente inferiori a 5,0% in peso sul peso delle particelle di metallo. Preferibilmente l'etanolo solubilizzerà almeno lo 0,5% in peso del sale di acido di Lewis idrolizzabile. I composti adatti per solubilizzare il sale dell'acido di Lewis e/o formare addotti con il sale dell'acido di Lewis sono solventi organici, preferibilmente composti donatori di elettroni, quali alcoli, eteri, chetoni ed esteri di acidi carbossilici.

Sali di acidi di Lewis idrolizzabili in acqua preferiti sono gli alogenuri, in particolare cloruro e bromuro, più preferibilmente AlCl_3 , AlBr_3 , FeCl_2 e FeBr_2 . E' stato trovato che le particelle di ferro con composizioni depositate di sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua possono anche essere trattate termicamente a temperature di da circa 100°C a 250°C per considerevoli durate di tempo senza perdita dell'efficacia di rimozione di ossigeno.

La deposizione su ferro del sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua e/o di un suo addotto è realizzata da solventi organici sostanzialmente esenti di umidità che sono successivamente rimossi mediante evaporazione, preferibilmente a pressione ridotta. Esempi di solventi sono alcoli quali etanolo, metanolo e isopropanoli, eteri, chetoni, e esteri alchilici di acido acetico quale etilacetato.

Come descritto nell'esempio 7A, la deposizione di certi sali

di acidi di Lewis idrolizzabili in acqua, quali FeCl_2 , può anche essere realizzata da un sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua che è formato in situ mediante reazione del metallo con un acido in opposizione al dissolvere l'acido di Lewis nel solvente.

Le particelle di ferro hanno preferibilmente una dimensione media numerale inferiore a 50 μm . Mentre è preferito il ferro ottenuto come ridotto elettroliticamente non ricotto o ricotto, sono anche adatti forme di ferro spugnoso ridotte con carbonile e monossido di carbonio o idrogeno. Si dovrebbe notare che le forme di ferro ridotte con idrogeno e monossido di carbonio sono meno reattive del ferro ridotto elettroliticamente.

Non è necessario che il ferro sia puro al 100%. Possono essere presenti quantità minori di elementi leganti quali nichel, cromo, silicio ed altri composti. Possono essere utilizzate miscele di ferro con quantità minori di altri metalli, preferibilmente meno nobili del ferro. Le composizioni a base di ferro sono incorporate nella parete di un contenitore fatta di polimeri filmogeni, preferibilmente poliestere aromatico, in quantitativi da 500 a 10.000 parti in peso per milioni di parti in peso di polimero, preferibilmente da 1000 a 6000 parti per milione di parti di polimero.

Poliesteri adatti includono quelli prodotti a partire da acidi dicarbossilici aromatici, alifatici o cicloalifatici di da 4 a circa 40 atomi di carbonio e glicoli alifatici o aliciclici aventi da 2 a circa 24 atomi di carbonio.

I poliesteri impiegati nella presente invenzione possono essere preparati mediante procedure di polimerizzazione convenzionali ben note nella tecnica. I copolimeri e polimeri di tipo poliestere possono essere preparati ad esempio mediante polimerizzazione in fase fusa che prevede la reazione di un diolo con un acido dicarbossilico o il suo corrispon-

dente diestere. Possono anche essere utilizzati vari copolimeri risultanti dall'impiego di diacidi e dioli multipli. Polimeri contenenti unità ripetentesi di solo una composizione chimica sono omopolimeri. Polimeri con due o più unità ripetentesi chimicamente differenti nella medesima macromolecola sono chiamati copolimeri. La diversità delle unità ripetentesi dipende dal numero di tipi differenti di monomeri presenti nella reazione di polimerizzazione iniziale. Nel caso dei poliesteri, i copolimeri includono il far reagire uno o più dioli con un diacido o diacidi multipli, e sono talvolta indicati come terpolimeri.

Come sopra indicato, convenienti acidi dicarbossilici includono quelli comprendenti da circa 4 a circa 40 atomi di carbonio. Specifici acidi dicarbossilici includono, ma non sono limitati a, acido tereftalico, acido isoftalico, acido naftalene 2,6-dicarbossilico, acido cicloesanodicarbossilico, acido cicloesandiacetico, acido difenil-4,4'-dicarbossilico, acido 1,3-fenilenediossidiacetico, acido 1,2-fenilenediossidiacetico, acido 1,4-fenilenediossidiacetico, acido succinico, acido glutarico, acido adipico, acido azelaico, acido sebacico e simili. Specifici esteri includono, ma non solo limitati a, esteri ftalici e diesteri naftalenici.

Questi acidi o esteri possono essere fatti reagire con un diolo alifatico avente preferibilmente da 2 a circa 24 atomi di carbonio, un diolo cicloalifatico avente da circa 7 a circa 24 atomi di carbonio, un diolo aromatico avente da circa 6 a circa 24 atomi di carbonio o un glicoletere avente da 4 a 24 atomi di carbonio. Dioli convenienti includono, ma non sono limitati a, 1,4-butenediolo, trimetilene glicole, 1,6-esandiolo, 1,4-cicloesanodimetanolo, dietilenglicole, resorcinolo e idrochinone.

Si possono anche utilizzare comonomeri polifunzionali, tipicamente in quantità di da circa 0,1 a circa 3 moli per cento. Comonomeri convenienti includono, ma non sono limitati a,

anidride trimellitica, trimetilolpropoano, dianidride piro-millitica (PMDA); e pentaeritritolo. Si possono anche utilizzare poliolli o poliacidi che formano poliesteri. Possono anche essere utili nella presente invenzione miscele di poliesteri e copoliesteri.

Un poliestere preferito è polietilentereftalato (PET) formato dalla reazione approssimativamente stechiometrica 1:1 di acido tereftalico od un suo estere con glicole etilenico. Un altro poliestere preferito è polietilennaftalato (PEN) formato dalla reazione approssimativamente stechiometrica da 1:1 a 1:1,6 di acido naftalendicarbossilico od un suo estere con glicole etilenico. Ancora un altro poliestere preferito è il polibutilentereftalato (PBT). Sono anche preferiti copolimeri di PET, copolimeri di PEN e copolimeri di PBT. Specifici copolimeri e terpolimeri di interesse sono PET con combinazioni di acido isoftalico od un suo diestere, acido 2,6 naftalenico od un suo diestere, e/o cicloesano dimetanolo.

La reazione di esterificazione o policondensazione dell'acido carbossilico od estere con glicole ha tipicamente luogo alla presenza di un catalizzatore. Catalizzatori convenienti includono, ma non sono limitati a, ossido di antimonio, antimonio triacetato, antimonio etilene glicolato, organomagnesio, ossido di stagno, alcossidi di titanio, dibutilstagnio dilaurato ed ossido di germanio. Questi catalizzatori possono essere utilizzati in combinazione con benzoati o acetati di magnesio, manganese o zinco. Sono preferiti catalizzatori comprendenti antimonio. Un altro poliestere preferito è il politrimetilene tereftalato (PTT). Esso può essere preparato ad esempio facendo reagire 1,3-propanodiolio con almeno un diacido aromatico od un suo estere alchilico. Esteri alchilici e diacidi preferiti includono l'acido tereftalico (TPA) o il dimetiltereftalato (DMT). Conseguentemente, il PTT comprende preferibilmente almeno l'80% in moli di TPA o DMT. Altri dioli che possono essere polimerizzati in un tale poliestere includono ad esempio glicole etilenico,

glicole dietilenico, 1,4-cicloesano dimetanolo, e 1,4-butanodiololo. Acidi aromatici ed alifatici che possono essere utilizzati simultaneamente per realizzare un copolimero includono ad esempio acido isoftalico ed acido sebacico.

Catalizzatori preferiti per preparare PTT includono composti di titanio e zirconio. Convenienti composti catalitici di titanio includono, ma non sono limitati a, alchilati di titanio e loro derivati, sali complessi di titanio, complessi di titanio con acidi idrossicarbossilici, coprecipitati di diossido di titanio e diossidi di silicio, e diossido di titanio contenente sostanze alcaline idratate. Esempi specifici includono tetra-(2-etilesil)-titanato, tetrastearil titanato, diisopropossi-bis(acetil-acetonato)-titanio, di-n-butossi-bis(trietanolamminato)-titanio, tributilmonoacetiltitanato, triisopropil monoacetiltitanato, titanato di acido tetrabenzoico, malonati e ossalati di titanio e alcali, potassio esafluorotitanato e complessi di titanio con acido tartarico, acido citrico ed acido lattico. I composti catalitici di titanio preferiti sono tetrabutolato di titanio e tetrakisopropilato di titanio. Si possono anche utilizzare i corrispondenti composti di zirconio.

Il polimero che utilizza questa invenzione può anche contenere piccole quantità di composti di fosforo, quali fosfati, ed un catalizzatore quale un composto di cobalto che tende ad impartire una tonalità blu. Possono anche essere tollerate nella matrice continua piccole quantità di altri polimeri quali poliolefine.

La polimerizzazione in fase fusa sopra descritta può essere seguita da uno stadio di cristallizzazione, successivamente da uno stadio di polimerizzazione in fase solida (SSP) così da ottenere la viscosità intrinseca necessaria per la produzione di certi articoli quali bottiglie. La cristallizzazione e la polimerizzazione possono essere realizzate in una reazione di essiccamento in tamburo in un sistema di tipo di-

scontinuo.

Alternativamente la polimerizzazione e la cristallizzazione possono essere realizzate in un procedimento continuo a stato solido in modo tale per cui il polimero fluisce da un recipiente di processo all'altro dopo il suo trattamento predeterminedo in ciascun recipiente di processo. Le condizioni di cristallizzazione includono preferibilmente una temperatura di da circa 100°C a circa 150°C. Le condizioni di polimerizzazione in fase solida includono preferibilmente una temperatura di da circa 200°C a circa 232°C, e più preferibilmente da circa 215°C a circa 232°C. La polimerizzazione in fase solida può essere condotta per un tempo sufficiente ad accrescere la viscosità intrinseca al livello desiderato, che dipenderà dall'applicazione. Per una tipica applicazione di bottiglia, la viscosità intrinseca preferita è da circa 0,65 a circa 1,0 decilitri/grammo, come determinato secondo ASTM D-4603-86 a 30°C in una miscela 60/40 in peso di fenolo e tetracloroetano. Il tempo richiesto per raggiungere questa viscosità può variare da circa 8 a circa 21 ore.

In una forma di attuazione dell'invenzione, il poliestere che forma l'articolo della presente invenzione può comprendere poliestere riciclato o materiali derivati da poliestere riciclato, quali monomeri di poliestere, catalizzatori ed oligomeri. Esempi di altri di polimeri filmogeni includono poliammidi, policarbonato, PVC e poliolefine quali polietilene e polipropilene.

Le composizioni che rimuovono ossigeno possono essere addizionate direttamente nell'operazione di realizzazione del fuso o di miscelazione del polimero termoplastico, quale la sua sezione di estrusione, dopo la quale la miscela fusa può essere fatta avanzare direttamente verso la linea di fabbricazione dell'articolo. In alternativa, le composizioni possono essere miscelate in granuli concentrati di mescola madre, che possono poi essere ulteriormente incorporate in polimeri

per imballaggio per ulteriore lavorazione nell'articolo desiderato.

I concentrati di resine poliestere contengono preferibilmente più di 20 parti di composizione che rimuove ossigeno per cento parti di resina. Contenitori aventi almeno una parete che incorpora gli agenti di rimozione di ossigeno nella presente invenzione sono gli articoli preferiti. Tazze, borse, scatole, bottiglie, coperchi e film avvolti sono anche esempi di tali pareti. Film stirati e non stirati sono compresi nella definizione di pareti di contenitore.

E' anche contemplato fornire articoli con proprietà di barriera nei confronti dell'ossigeno sia attive sia passive mediante l'impiego di uno o più strati passivi barriera nei confronti di gas in congiunzione con uno o più strati secondo l'invenzione. In alternativa la barriera passiva e la composizione che rimuove ossigeno possono essere entrambi nel medesimo strato. Così per prodotti che richiedono una lunga vita di immagazzinamento, si può utilizzare uno strato che rimuove ossigeno secondo la presente invenzione in congiunzione con uno strato passivo barriera nei confronti di gas.

Oltre a ridurre le grandi fioriture colorate dopo la reazione con ossigeno, le composizioni che rimuovono ossigeno della presente invenzione riducono significativamente l'entità della degradazione del polimero come misurata dalla diminuzione di viscosità intrinseca (I.V.) dei poliesteri aromatici che ha luogo nel trattamento allo stato fuso di queste resine, ad esempio preforme stampate ad iniezione per bottiglie o film e fogli per estrusione. E' stato anche osservato che la diminuzione di viscosità intrinseca della preforma attribuita all'agente di rimozione non era più elevata del 60% della riduzione di I.V. in assenza dell'agente di rimozione.

La diminuzione di I.V. di preforme realizzate utilizzando la composizione di rimozione di ossigeno è inferiore dell'80%

alla diminuzione di I.V. di composizioni di rimozione con capacità confrontabile di reazione con ossigeno (tabella B).

Un altro vantaggio degli agenti di rimozione rivendicati e dei polimeri ed articoli manufatti in cui essi sono incorporati è la loro stabilità alla conservazione, cioè la loro mancanza di reattività in assenza di umidità, che permette lunghi periodi di conservazione prima dello riempimento.

Un altro aspetto caratterizzante è la velocità di assorbimento di ossigeno notevolmente alta realizzata dagli agenti di rimozione non incorporati in polimeri, che è molto più elevata di quella di agenti di rimozione noti e che è realizzata senza l'aiuto di NaCl o simili elettroliti.

Come indicato, i contenitori aventi almeno una parete che trasmette luce comprendente le composizioni che rimuovono ossigeno della presente invenzione hanno vantaggiosamente sia un'elevata efficacia di rimozione, sia l'unica proprietà della ridotta fioritura della particella in occasione della reazione con ossigeno in presenza di umidità. La ridotta entità della fioritura ha anche luogo in contenitori aventi valori di nebulosità che ricadono entro un intervallo commercialmente accettabile.

Molti polimeri sono trasparenti, ma polimeri che sono trasparente alla luce visibile possono diventare opachi come risultato della presenza di additivi quali cariche, agenti di rimozione, stabilizzanti e simili additivi. L'opacità risulta dalla diffusione della luce che ha luogo entro il materiale.

La nebulosità è la misurazione della quantità di deviazione della luce dalla direzione di trasmittanza di almeno 2,5 gradi.

Il colore e la luminosità di un articolo di poliestere possono essere osservate visivamente e possono anche essere deter-

minate quantitativamente mediante uno spettrometro HunterLab ColorQuest. Questo strumento utilizza la designazione di colore e luminosità 1976 CIE, a^* , b^* e L^* . Una coordinata a^* definisce un asse di colore dove i valori positivi sono verso l'estremità rossa dello spettro cromatico ed i valori negativi sono verso l'estremità verde.

La coordinata b^* definisce un secondo asse di colore, dove i valori positivi sono verso l'estremità gialla ed i valori negativi sono verso l'estremità blu.

Valori L^* più elevati indicano un'accresciuta luminosità del materiale.

Come indicato, i contenitori comprendenti almeno una parete incorporante gli agenti di rimozione di ossigeno della presente invenzione non presentano all'invecchiamento una fioritura tanto grande quanto gli agenti di rimozione convenzionali.

L'osservazione al microscopio della parete all'invecchiamento mostra un numero limitato di punti neri distribuiti uniformemente entro la parete; l'area di parete occupata dai punti è una piccola frazione dell'area totale. In contrasto la parete dei contenitori che incorpora agenti di rimozione di ossigeno della tecnica nota mostra marcati punti visibili dovuti alla formazione di grandi fioriture distribuite lungo la parete. Gli agenti di rimozione convenzionali presentano anche una colorazione giallo/arancio. Le composizioni elencate negli esempi mostravano un iscurimento della parete del contenitore ma nessun spostamento verso giallo/arancio nel colore.

I parametri di colore della parete dei contenitori della presente invenzione presentano un piccolo decremento dei valori a^* negativi e dei valori b^* positivi riferiti ai valori a^* e b^* della parete non contenente agenti di rimozione, mentre le pareti incorporanti agenti di rimozione della

tecnica anteriore presentano valori a^* positivi ed accresciuti valori b^* positivi.

Contenitori a parete preferiti sono bottiglie stirate con uno spessore da circa 280 a 410 μm e valori di nebulosità di circa 20% o meno. Si noti che tutte le pareti laterali di bottiglia utilizzate negli esempi ricadono nello spessore indicato.

I seguenti esempi sono forniti allo scopo di illustrare la produzione della composizione e le proprietà della composizione e non sono intesi limitare la portata dell'invenzione. La composizione è realizzata depositando un sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua e/o un suo addotto su polvere di ferro creando una soluzione di acido di Lewis idrolizzabile in acqua in un solvente organico sostanzialmente esente da umidità, ponendo a contatto la soluzione con ferro e poi facendo evaporare il solvente dal solido.

Si dovrebbe notare che non è chiaro se è il sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua originale che è depositato sul ferro o un addotto o un prodotto di reazione dell'acido di Lewis con il solvente organico. La natura esotermica della dissoluzione, la piccola quantità di vapori bianchi e la letteratura (si veda Aluminum Chloride [alias its reaction product(s) with ethanol] for the stabilization of poly(vinyl) chloride, Starnes, William H, Seren, Frantz, e Chung, Haksoo Thomas, Polymer Degradation and Stability 56 (1977) che illustrano la letteratura che descrive una reazione di AlCl_3 con etanolo) evidenziano tutti una reazione. L'analisi della polvere di ferro indica che tutto il cloro è stato depositato sul ferro, il che è indicativo del fatto che non ha avuto luogo alcuna reazione. E' per questa ragione che l'acido ed i suoi addotti sono considerati parte dell'invenzione.

ESEMPIO 1

Tutte le operazioni di questo esempio sono state condotte in modo da escludere o minimizzare la presenza di ossigeno ed umidità. 5,0 grammi di AlCl_3 (Aldrich Chemical, 99,9%) sono stati pesati in una fiala campionatrice purgata con azoto entro una borsa a guanti con atmosfera di azoto e tappati.

200 grammi di polvere di ferro (ridotti elettroliticamente e ricotti, -325 mesh, $-45\ \mu\text{m}$) sono stati collocati in una borsa a guanti con atmosfera di azoto per la successiva addizione alla soluzione ottenuta dissolvendo AlCl_3 con etanolo.

Un pallone di reazione da 1000 ml purgato con azoto con barra di agitazione è stato caricato con 500 ml di etanolo (Aldrich, assoluto, $> 99,5\%$ in volume, reagente ACS) in maniera tale da minimizzare l'esposizione all'aria. I 5,0 g di AlCl_3 sono stati addizionati attraverso il collo del pallone. Dopo l'addizione di AlCl_3 , il collo del pallone di reazione è stato immediatamente collegato ad un gruppo adattatore/condensatore Claisen. La dissoluzione esotermica dell' AlCl_3 in etanolo si sviluppava con alcuni vapori bianchi. I vapori bianchi sono stati condotti ad un dispositivo di lavaggio con NaOH mediante un flusso di azoto. Sebbene la miscela sia stata agitata per 15 minuti sotto azoto, l' AlCl_3 addizionato è stato completamente dissolto in circa 10 minuti dando una soluzione trasparente.

Il pallone è stato disconnesso dal gruppo adattatore/condensatore Claisen, tappato e trasferito in una borsa a guanti con atmosfera di azoto dove il pallone è stato dissigillato ed i 200 g di polvere di ferro sono stati aggiunti alla soluzione. L'etanolo è stato rimosso con un evaporatore rotativo a pressione ridotta (70-75 Torr) in un bagno d'acqua a 30°C . La rimozione di etanolo è stata arrestata quando la miscela di ferro aveva l'aspetto di sabbia umida. La rimozione finale di etanolo è stata completata collocando il pallone

(non tappato) in un forno sotto vuoto posto a 10-12 Torr e a 30°C per 16-18 ore.

Il prodotto solido essiccato, nella forma di una massa con una crosta, è stato agitato nel pallone così da romperlo e poi macinarlo leggermente per ottenere una polvere scorrevole che è stata immagazzinata in un barattolo di campione entro una borsa a guanti con atmosfera di azoto.

Il tenore di cloro del prodotto solido mostrava che virtualmente tutto il cloro addizionato come AlCl_3 si era depositato sul ferro.

La tabella A mostra la reattività con ossigeno efficiente e rapida della polvere. Il consumo teorico di 300 cm^3 di O_2/g di ferro è stato ottenuto in approssimativamente 2 giorni.

La composizione è stata conservata per 4 mesi sotto azoto a temperatura ambiente. La velocità di assorbimento di ossigeno dopo 4 mesi restava praticamente invariata rispetto alla velocità al momento immediato della produzione.

La composizione dell'esempio 1 è stata trattata termicamente sotto un flusso caldo di ossigeno per 30 minuti a temperature di 150°C, 200°C, 250°C. Mentre si registrava una diminuzione di peso col tempo, non si osservava un effettivo impatto sulla velocità di assorbimento di ossigeno.

La tabella B illustra le proprietà del contenitore quando la composizione è stata incorporata in una preforma di 52,5 g e sagomata nella parete di una bottiglia da 2 litri di PET (contenente il 2% di unità di acido isoftalico).

ESEMPIO 2

La preparazione è stata la medesima dell'esempio 1, ma la quantità di AlCl_3 dissolta in etanolo e depositata sul ferro

è stata variata a 0,5, 1, 1,5 e 2% in peso (calcolato come AlCl_3) per peso di ferro. Questi esempi sono rispettivamente indicati come 2A, 2B, 2C e 2D.

Sono stati testati campioni del prodotto solido essiccato per la velocità di assorbimento di ossigeno a 1, 3, 6 e 8 giorni. I risultati dei giorni 1 e 3 sono presentati nella tabella A.

ESEMPIO 3

E' stata ripetuta la preparazione dell'esempio 1. L'unica differenza essendo che il cloruro di alluminio (5,0 g, 2,5% in peso di AlCl_3 sulla base del peso di ferro) è stato aggiunto ad una sospensione agitata di polvere di ferro (200 g) in etanolo (500 ml) sotto un'atmosfera di azoto. Dopo essiccamento, un campione del prodotto solido è stato testato per la velocità di assorbimento di ossigeno. I risultati sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 4

La preparazione dell'esempio 1 è stata ripetuta sostituendo bromuro di alluminio a AlCl_3 (5,0 g, 2,5% in peso di AlBr_3 sulla base del peso di ferro). I risultati sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 5

La preparazione dell'esempio 1 è stata ripetuta utilizzando ferro spugnoso ridotto con monossido di carbonio invece di ferro elettrolitico.

L'assorbimento di ossigeno testato a 1, 3, 6 e 8 giorni era rispettivamente di 120, 240, 280 e 300 ml di ossigeno/g di composizione ferro-composto di alluminio. I dati ai giorni 1 e 3 sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 6

La preparazione dell'esempio 1 è stata ripetuta sostituendo altri solventi organici all'etanolo. I solventi utilizzati come sostituti dell'etanolo erano metanolo, 1-butanolo, 1-esanolo, dietil etero ed etilacetato e sono rispettivamente indicati come 6A, 6B, 6C, 6D e 6E.

Campioni dei prodotti di ferro solido essiccato sono stati testati per la velocità di assorbimento di ossigeno mediante i test riportati nella sezione Procedure Analitiche e sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 7

Tutte le operazioni di questo esempio sono state condotte in modo da escludere o minimizzare la presenza di ossigeno.

Una soluzione di cloruro ferroso (FeCl_2 , 2,68% in peso di FeCl_2 basato su di un peso di ferro di rimozione di ossigeno per dare 1,50% in peso di cloruro sul ferro) in etanolo è stata preparata facendo reagire un lieve eccesso stechiometrico di polvere di ferro ed acido cloridrico acquoso concentrato, e poi depositata sulla polvere di ferro che rimuove ossigeno come spiegato in dettaglio nel seguito.

Polvere di ferro elettrolitico (2,38 g), etanolo assoluto (50 ml) ed acido cloridrico acquoso concentrato (8,20 g) sono stati addizionati ad un pallone di reazione da 1000 ml (purgato preventivamente con azoto per 10 minuti). Il ferro e l' HCl concentrato sono atti a reagire a temperatura ambiente sotto un'atmosfera di azoto fino a che si arresta lo sviluppo di idrogeno, lasciando una soluzione trasparente con una tinta verde chiaro ed una piccola quantità di ferro in eccesso non reagito. Il pallone è tappato e collocato in una borsa a guanti con atmosfera di azoto. Entro la borsa a guanti sono stati addizionati alla soluzione originale ulteriore etanolo

assoluto (450 ml) e la polvere di ferro (200 g). L'etanolo è stato rimosso dalla miscela risultante sotto pressione ridotta (70-75 Torr, bagno di acqua a 30°C). La rimozione finale di etanolo dal solido è stata realizzata collocando il pallone non tappato in un forno sotto vuoto a 30°C e 10-12 mm Hg per 16 ore. Il prodotto solido essiccato è stato rotto entro una borsa a guanti con atmosfera di azoto, raschiato via dal pallone e lievemente macinato così da ottenere una polvere scorrevole ed immagazzinato sotto azoto fino all'impiego. Dopo la rimozione finale di etanolo, il prodotto solido è stato testato per la velocità di assorbimento di ossigeno a temperatura ambiente mediante il test riportato nella sezione Procedure Analitiche. I risultati sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 7A

Si prepara cloruro ferroso e lo si deposita su polvere di ferro in una procedura monostadio seguendo i metodi generali dell'esempio 7. Il cloruro ferroso (2,68% in peso di FeCl_2 per dare 1,50% in peso di cloruro) è stato generato in situ mediante l'addizione di acido cloridrico concentrato acquoso (0,0846 moli di HCl) ad una sospensione agitata di polvere di ferro (202,36 g) in etanolo (500 ml) sotto un'atmosfera di azoto. La quantità di ferro utilizzata è uguale al ferro che rimuove ossigeno (200,00 g) più la quantità di ferro (2,36 g) necessaria per reagire con l' HCl concentrato così da formare la quantità desiderata di cloruro ferroso. Dopo essiccamento è stato testato un campione del prodotto solido per la velocità di assorbimento di ossigeno a temperatura ambiente mediante il test riportato nella sezione Procedure Analitiche. I risultati sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 7B

La preparazione dell'esempio 1 è ripetuta con la sola differenza che cloruro ferroso solido anidro (7,13 g, 3,57% in

peso basato sul ferro per dare 1,9% in peso di cloruro, Aldrich Chemical # 45,094-4) è stato sostituito al cloruro di alluminio dissolto in etanolo. Un campione del prodotto solido essiccato è stato testato per la velocità di assorbimento di ossigeno a temperatura ambiente mediante il test riportato nella sezione Procedure Analitiche. I risultati sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 8

E' stata ripetuta la preparazione dell'esempio 7, la sola differenza essendo che è stata preparata una soluzione di acetato ferroso (2,68% in peso basato sul peso di ferro che rimuove ossigeno) in etanolo a partire da un leggero eccesso stechiometrico di polvere di ferro ed acido glaciale, che è poi depositata sulla polvere di ferro che rimuove ossigeno. Un campione del prodotto solido essiccato è stato testato per la velocità di assorbimento di ossigeno a temperatura ambiente mediante il test riportato nella sezione Procedure Analitiche. I risultati sono riportati nella tabella A.

ESEMPIO 9 - Confronto

Sotto un'atmosfera di azoto, è stata aggiunta direttamente polvere di cloruro di alluminio a polvere di ferro elettrolitico al 2,5% ed al 10% in peso basato sul peso di ferro e miscelata per due ore a temperatura ambiente in un mulino ad anello. Queste miscele sono rispettivamente indicate 9A e 9B. Sono state prodotte bottiglie da 2 litri e sono state misurate le proprietà delle pareti laterali. I dati ottici e relativi all'ossigeno per la miscela al 2,5% in peso sono presentati nella tabella C. La nebulosità Hunter per la miscela al 10% con 3000 ppm di ferro era del 53% e ben al di sopra di qualsivoglia criterio commercialmente accettabile per una bottiglia trasparente.

ESEMPIO 10 - Confronto

Sono state fatte composizioni miscelando ferro e NaCl (8% in peso sulla base del peso di ferro) e miscelando ferro e NaHSO₄ (10% in peso sulla base del peso di ferro come descritto nel brevetto US 4 885 481). Queste miscele sono state preparate addizionando il sale appropriato direttamente nella polvere di ferro e miscelando meccanicamente la miscela in un mulino ad anello. Queste due composizioni sono rispettivamente indicate 10A e 10B e sono convertite in bottiglie da 2 litri contenenti 4000 ppm dell'una o dell'altra miscela. Esse sono state convertite in bottiglie miscelando la rispettiva miscela con PET, stampando ad iniezione-soffiatura preforme di 52,5 g, e soffiando le preforme in bottiglie da 2 litri. La velocità di assorbimento di ossigeno accelerato a 50°C, la nebulosità Hunter ed il decremento della viscosità intrinseca sono illustrate nella tabella B.

ESEMPIO 11 - Confronto

Una miscela secca di 3000 ppm in peso di ferro di agente di rimozione Freshblend™ di Multisorb Technologies, Buffalo, New York, USA è stata stampata ad iniezione con PET in preforme da 52,5 g e sagomata in una bottiglia (si veda "Multiple Functionality Sorbents", Calvo, William D., Proceedings of ACTIVEPack Conference, p9 (2003) che annuncia la commercializzazione di Freshblend™ per poliesteri). La parete laterale è stata sottoposta al test accelerato di assorbimento di ossigeno (0,11 cm³ O₂/g polimero/1000 ppm Fe). Dopo tre giorni è stata presa una microfotografia ottica a 50x (fig.1) e confrontata con la microfotografia dell'esempio 1 a 3 giorni (fig.2). Mentre le composizioni avevano un assorbimento dell'agente di rimozione di ossigeno confrontabile, la dimensione delle fioriture è significativamente più piccola per l'esempio 1, l'oggetto della presente invenzione. Inoltre, la diminuzione di I.V. per l'esempio 11 era 0,10, circa 5 volte maggiore dell'esempio 1.

TABELLA A

Esempio	Tipo	O ₂ reagito (cm ³ O ₂ /grammo di polvere di ferro)		
		giorno 1	giorno 2	giorno 3
1	2,5% AlCl ₃ - etanolo	272	292	
2A	0,5% AlCl ₃ - etanolo	249		234
2B	1,0% AlCl ₃ - etanolo	274		270
2C	1,5% AlCl ₃ - etanolo	276		310
2D	2,0% AlCl ₃ - etanolo	272		314
3	2,5% AlCl ₃ - etanolo / monostadio	268	301	
4	2,5% AlBr ₃ - etanolo	252		283
5	2,5% AlCl ₃ - etanolo, ferro spugnoso ridotto con CO	120		280
6A	2,5% AlCl ₃ - metanolo	285	293	
6B	2,5% AlCl ₃ - butanolo	278	289	
6C	2,5% AlCl ₃ - esanolo	261	293	
6D	2,5% AlCl ₃ - dietiletero	260	250	
6E	2,5% AlCl ₃ - etilacetato	262	293	
7	1,5% Cl - in situ FeCl ₂ / etanolo	300		297
7A	1,5% Cl - in situ FeCl ₂ / etanolo / monostadio	298	292	
7B	1,9% Cl - FeCl ₂ / EtOH	276	303	
8	2,68% Fe(II) acetato- etanolo	117		189

TABELLA B - Pareti laterali di bottiglia di PET

Esempio	Composizione, ppm nella parete laterale di PET	O ₂ reagito in 10 giorni - cm ³ O ₂ /g PET/1000 ppm Fe	Nebulosità Hunter (%)	Diminuzione di I.V. durante lo stampaggio ad iniezione
1	2,5% AlCl ₃ - etanolo, 3000 ppm	0,109	15,69	0,016
7A	1,5% FeCl ₂ - etanolo, 3000 ppm	0,079	13,96	0,032
10A	8% in p. di miscela NaCl, 4000 ppm Fe - NaCl, miscela con PET	0,047	38,80	0,081
10B	10% in p. d miscela NaHSO ₄ , 4000 ppm Fe	0,085	37,10	0,080

TABELLA C - Miscela secca in confronto alla deposizione organica

Esempio	Composizione di Fe	O ₂ reagito in 3 giorni - cm ³ O ₂ /g PET/1000 ppm Fe	Nebulosità Hunter (%)	Diminuzione di I.V. durante lo stampaggio ad iniezione
9A	miscela secca al 2,5% di AlCl ₃ - 3000 ppm in PET	0,014	19,84	0,031
1	2,5% AlCl ₃ - etanolo, 3000 ppm in PET	0,045	15,69	0,016

Procedure analitiche

Test di assorbimento di ossigeno - Polvere di ferro

Campioni di polvere delle composizioni contenenti ferro sono pesati in fiale da 20 ml, attivati con acqua e sigillati per strozzatura. Prima della pesatura dei campioni, le fiale sono spurgate con azoto e tappate. Sono pesati campioni di circa 10 mg allo 0,1 mg più prossimo su di una bilancia entro una borsa a guanti con atmosfera di azoto, collocati nella fiala e la fiala è ritappata. Il campione è attivato stappando la fiala riempita con ferro, soffiando dolcemente la fiala per 30 secondi con aria secca (passata attraverso una colonna CaSO₄) ed addizionando acqua deionizzata (4 µl) attraverso una siringa da 10 µl. I tubi sono sigillati ed il computo del tempo è avviato. Le polveri di ferro sono conservate a temperatura ambiente (TA, 18-22°C). I singoli tubi sono analizzati mediante gascromatografia per il consumo di ossigeno rispetto ad un confronto all'intervallo di tempo prescritto. Ogni punto temporale è la media di tre determinazioni.

Test di assorbimento accelerato di ossigeno - Campioni di polimero

Campioni di parete laterale di bottiglia delle composizioni contenenti ferro sono tagliati ad una dimensione predeterminata con un templatato e sono registrati i pesi dei campioni di parete laterale (allo 0,01 g più prossimo). I campioni sono collocati in fiale da 20 ml, attivati con 2 ml di acido acetico acquoso 0,001 M e sigillati per strozzatura. I campioni di parete laterale sono conservati a 50°C. I singoli tubi sono analizzati mediante gascromatografia per il consumo di ossigeno rispetto ad un confronto all'intervallo di tempo prescritto. Ciascun punto è la media di tre singole determinazioni.

La viscosità intrinseca è determinata mediante ASTM D-4603-86 a 30°C in una miscela 60/40 in peso di fenolo e tetracloroetano.

La misura della nebulosità Hunter

Le misure sono state realizzate attraverso le pareti laterali delle bottiglie. E' stato utilizzato un sistema di spettrofotometro a sfera HunterLab ColorQUEST provvisto con un calcolatore IBM PS/2 modello 50Z, stampante a matrice di punti IBM Proprinter II, portacampioni assortiti, e pannelle di calibrazione verde, grigia e bianca, ed una trappola di luce. Il sensore a sfera integrante dello spettrocolorimetro HunterLab è uno strumento di misurazione del colore e dell'aspetto. La luce proveniente dalla lampada è diffusa dalla sfera integrante e fatta passare verso una lente o attraverso un oggetto (trasmissione) o riflessa da questo (riflessione). La lente raccoglie la luce e la dirige verso un reticolo di diffrazione che la disperde nelle sue lunghezze d'onda componenti. La luce dispersa è riflessa su di una schiera di diodi di silicio. I segnali provenienti dai diodi passano attraverso un amplificatore verso un convertitore e sono manipolati

per produrre i dati. I dati di nebulosità sono forniti dal software. E' il rapporto calcolato della trasmittanza della luce diffusa rispetto alla trasmissione totale di luce moltiplicato per 100 a dare una "nebulosità %" (0% essendo un materiale trasparente e 100% essendo un materiale opaco). I campioni preparati per la trasmittanza o la riflessione debbono essere puliti ed esenti da ogni abrasione o graffio superficiale. La dimensione del campione deve essere consistente con la geometria dell'apertura della sfera e, nel caso della trasmittanza, la dimensione del campione è limitata dalla dimensione dello scomparto. Ogni campione è testato in quattro punti differenti, ad esempio sulla parete laterale della bottiglia o su un'area rappresentativa del film.

E' stato utilizzato un misuratore di spessore ad effetto Hall Panametrics Magna-Mike 8000 per misurare lo spessore delle pareti laterali delle bottiglie.

RIVENDICAZIONI

1. Contenitore di un polimero filmogeno, avente almeno una parete comprendente una quantità efficace di una composizione che rimuove ossigeno, in cui detta composizione che rimuove ossigeno comprende particelle metalliche ossidabili ed almeno un sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua e/o suoi addotti, in cui detto sale di acido Lewis idrolizzabile in acqua e/o suoi addotti sono stati depositati sul metallo ossidabile da una soluzione sostanzialmente esente da umidità comprendente un solvente organico.

2. Parete del contenitore secondo la rivendicazione 1, in cui la composizione che rimuove ossigeno comprende ferro.

3. Parete del contenitore secondo la rivendicazione 2, in cui il sale depositato sul ferro è AlCl_3 .

4. Parete del contenitore secondo la rivendicazione 3, in cui l' AlCl_3 è depositato nella forma di un addotto realizzato dall'interazione di AlCl_3 con almeno un solvente organico.

5. Parete del contenitore secondo la rivendicazione 4, in cui l' AlCl_3 è depositato nella forma di un addotto realizzato dall'interazione di AlCl_3 con almeno un solvente organico, in cui l' almeno un solvente organico è scelto dal gruppo consistente di etanolo, metanolo, propanolo, butanolo, esanolo, dietiletero o etilacetato.

6. Parete del contenitore secondo la rivendicazione 2, in cui il sale depositato sul ferro è FeCl_2 .

7. Parete del contenitore secondo una qualunque delle rivendicazioni 2, 3, 4 e 6, in cui il sale dell'acido di Lewis idrolizzabile in acqua è depositato sul ferro da una soluzione di solventi organici sostanzialmente esenti da umidità.

8. Contenitore secondo la rivendicazione 7, in cui il solvente è etanolo.

9. Contenitore secondo la rivendicazione 7, in cui AlCl_3 e/o FeCl_2 sono depositati sul ferro da una soluzione in un alcol scelto dal gruppo consistente di etanolo, metanolo, isopropanolo, butanolo ed esanolo.

10. Contenitore secondo una qualunque delle rivendicazioni 1 a 9, in cui la quantità efficace della composizione che rimuove ossigeno è da 1000 a 10000 parti in peso per milione di parti in peso della parete del contenitore.

11. Contenitore secondo una qualunque delle rivendicazioni 1 a 10, in cui il polimero filmogeno è un poliestere aromatico.

12. Contenitore secondo la rivendicazione 10, in cui il poliestere aromatico è scelto dal gruppo consistente di polietilentereftalato e suoi copolimeri, in cui fino a 10% in moli di unità di acido tereftalico sono sostituite da unità di acido isoftalico e/o acidi naftalendicarbossilici.

13. Contenitore secondo una qualunque delle rivendicazioni 10 a 12, in cui la parete ha una nebulosità di trasmissione Hunter di fino a 0,04% per μm della parete del contenitore.

14. Contenitore secondo una qualunque delle rivendicazioni 10-13, il quale è una bottiglia stirata.

15. Contenitore secondo la rivendicazione 13, in cui la parete laterale della bottiglia stirata è di uno spessore da 280 a 410 μm ed ha valori di nebulosità Hunter di 20% o meno.

16. Contenitore secondo la rivendicazione 15, in cui il contenitore non presenta alcuna fioritura visibile dopo tre giorni di assorbimento accelerato di ossigeno.

17. Composizione per la rimozione di ossigeno che reagisce con ossigeno alla presenza di umidità o acqua in fase liquida, comprendente particelle ossidabili, in cui dette particelle ossidabili comprendono un metallo ossidabile, un composto di metallo ossidabile o loro miscele, ed un sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua depositato sulle particelle ossidabili da una soluzione organica sostanzialmente esente da umidità.

18. Composizione secondo la rivendicazione 17, in cui il sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua è AlCl_3 o un suo addotto a seguito dell'interazione con composti organici donatori di elettroni.

19. Composizione secondo la rivendicazione 17, in cui il sale di acido di Lewis è FeCl_2 .

20. Composizione secondo la rivendicazione 17 o 18, in cui il sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua è depositato sul ferro da una soluzione organica sostanzialmente esente da umidità.

21. Composizione secondo le rivendicazioni 17 a 20, in cui il sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua è depositato sulle particelle di metallo ossidabile da una soluzione di etanolo sostanzialmente esente da umidità.

22. Composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni 17 a 21, in cui la composizione è trattata termicamente a da 100°C a 250°C per 20-60 minuti.

23. Composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni 17 a 22, in cui il sale di acido di Lewis idrolizzabile è presente in una quantità da 0,1 a 5% in peso sul peso di particelle di metallo ossidabile.

24. Composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni 17 a 23, in cui il ferro è ferro ridotto elettroliticamente ricotto avente dimensione media numerale delle particelle di 5-80 μm .

25. Poliestere aromatico in cui è incorporata una composizione secondo una qualunque delle rivendicazioni 17 a 25.

26. Poliestere aromatico secondo la rivendicazione 25, in cui il poliestere è scelto dal gruppo consistente di polietilentereftalato e suoi copolimeri in cui fino a 10% in moli delle unità di acido tereftalico sono sostituite da unità di acido isoftalico e/o acidi naftalendicarbossilici.

27. Preforma di un poliestere aromatico in cui è incorporata una composizione che rimuove ossigeno a base di ferro, in cui la diminuzione di viscosità intrinseca della preforma attribuita all'agente di rimozione è inferiore al 60% della diminuzione di I.V. della preforma senza l'agente di rimozione.

28. Preforma secondo la rivendicazione 27, in cui la composizione che rimuove ossigeno è secondo una qualunque delle rivendicazioni 17 a 25.

29. Polimero filmogeno incorporante composizioni che rimuovono ossigeno secondo una qualunque delle rivendicazioni 17 a 25, scelto dal gruppo consistente di poliammidi, policarbonato, PVC e poliolefine.

RIASSUNTOComposizioni che rimuovono ossigeno e loro applicazione in imballaggi e contenitori

E' descritta una composizione che rimuove ossigeno ove la composizione contiene un sale di acido di Lewis idrolizzabile in acqua e/o un suo addotto che è depositato su particelle di metallo ossidabile creando una soluzione di un acido di Lewis idrolizzabile in acqua in un solvente organico sostanzialmente esente da umidità, ponendo a contatto la soluzione con il metallo e facendo poi evaporare il solvente dal solido. Sono anche descritte pareti di contenitori che contengono questa composizione.

PCT/EP2004/008982



SPB

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.